

## 氧化锆传感器操作原理和结构 I XYA系列氧气传感器

### 1. 物理背景

#### 1.1 分压

定义:

分压定义为气体混合物中单一气体成分的压力。它对应于单个气体组分如果单独占据整个体积时将施加的总压力。

在生物学和医学领域，首先，氧气和二氧化碳的分压是重要的。这里，术语分压也用于溶解在液体中的气体的浓度，例如，在血液或水中。因此，溶解在液体中的气体的分压是在相同温度下与液体平衡的气相中产生的气体的分压。

道尔顿定律:

理想气体混合物的总压力( $p_{total}$ )等于该混合物中各种气体的分压 ( $p_i$ )之和

$$p_{total} = \sum_{i=1}^k p_i \quad (1)$$

从等式 (1) 可以得出，单个气体组分的分子数 ( $n_i$ ) 与气体混合物的分子总数的比率等于单独气体组分的分压 ( $p_i$ ) 和气体混合物总压力( $p_{total}$ ) 的比率

$$\frac{n_i}{n_{total}} = \frac{p_i}{p_{total}} \quad (2)$$

$n_i$  : 气体 i 的分子数  
 $n_{total}$  : 总分子数  
 $p_i$  : 气体 i 的分压  
 $p_{total}$  : 总压

举例 1:

标准条件下海平面气压为1013.25 hPa。这里干燥空气的主要成分是氮气 (78.09% Vol。), 氧气 (20.95% 体积), 氩气 (0.927% 体积) 和二氧化碳 (0.033% 体积)。体积含量 (%) 可以等于颗粒数 ( $n$ ), 因为上述气体可以近似为理想气体。

方程 (2) 可以解决单个气体的分压得到:

$$p_i = \frac{n_i}{n_{total}} \cdot p_{total} \quad (3)$$

氧分压等于:

$$p_i = \frac{20.95 \%}{100 \%} \cdot 1013.25 \text{ hPa} = \underline{\underline{212.28 \text{ hPa}}}$$

但是，该值仅在大气干燥 (0%湿度) 时才有用。如果存在水分，则总压力的一部分被水蒸气压吸收。因此，当沿总气压测量相对湿度和环境温度时，可以更准确地计算部分氧气压力 (ppO2)。

首先计算水蒸汽压力:

$$WVP = H_{Rel} \cdot WVP_{Max} \quad (4)$$

WVP : 水蒸气压[mbar]  
 $H_{Rel}$  : 相对湿度 [%]  
 $WVP_{Max}$  : 最大. 水蒸气压[mbar]

对于已知的环境温度，可以从表1确定最大水蒸气压 (WVP<sub>Max</sub>)。最大水蒸汽压力也称为露点。

氧气分压等于:

$$ppO_2 = (BP - WVP) \cdot \left( \frac{20.95}{100} \right) \quad (5)$$

ppO<sub>2</sub> : 分压O<sub>2</sub> [mbar]  
BP : 气压 [mbar]  
WVP : 水蒸汽压 [mbar]

#### Example 2:

湿度降低影响了氧气分压，因此氧气的体积含量计算使用以下气象数据:

温度 : 22 °C  
湿度 : 32 %  
大气压 : 986 mbar

Using Table 1, WVP<sub>Max</sub> for 22 °C can be found to be 26.43 mbar. Equation (4) then gives

$$WVP = \left( \frac{32}{100} \right) \cdot 26.43 = 8.458 \text{ mbar}$$

氧分压等于

$$ppO_2 = (986 - 8.458) \cdot \left( \frac{20.95}{100} \right) = 204.795 \text{ mbar}$$

我们现在知道氧分压和总气压，我们可以计算氧的体积含量:

$$O_2 \text{ \%Vol.} = \frac{204.8}{986} \cdot 100 = \underline{\underline{20.77 \%}}$$

T (°C)	WVP <sub>Max</sub> (mbar)	T (°C)	WVP <sub>Max</sub> (mbar)
0	6.10	31	44.92
1	6.57	32	47.54
2	7.06	33	50.30
3	7.58	34	53.19
4	8.13	35	56.23
5	8.72	36	59.42
6	9.35	37	62.76
7	10.01	38	66.27
8	10.72	39	69.93
9	11.47	40	73.77
10	12.27	42.5	84.19
11	13.12	45	95.85
12	14.02	47.5	108.86
13	14.97	50	123.38
14	15.98	52.5	139.50
15	17.04	55	157.42
16	18.17	57.5	177.25
17	19.37	60	199.17
18	20.63	62.5	223.36
19	21.96	65	250.01
20	23.37	67.5	279.31
21	24.86	70	311.48
22	26.43	75	385.21
23	28.11	80	473.30
24	29.82	85	577.69
25	31.66	90	700.73
26	33.60	95	844.98
27	35.64	100	1013.17
28	37.78	110	1433.61
29	40.04	120	1988.84
30	42.42	130	2709.58

**Table 1:** 最大水蒸气压 (WVP<sub>Max</sub>)

# Operating principle and construction of zirconium dioxide oxygen sensors of the XYA series

## 1.2 能斯特电位

电解液两侧的两种不同离子浓度产生称为能斯特电位的电压。该电压与两种不同离子浓度之比的自然对数成比例。

$$\Delta U = -\frac{k_B T}{e_0} \cdot \ln\left(\frac{c_1}{c_2}\right) \quad (6)$$

$k_B$ : 波尔兹曼常数 ( $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K)

$T$ : 绝对温度 K

$e_0$ : 基本电荷 ( $e_0 = 1.602 \cdot 10^{-19}$  C)

$c_i$ : 离子浓度 mol/kg

## 1.3 氧化锆( $ZrO_2$ )

在高温  $> 650^\circ\text{C}$  时，氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 具有两种机制:

1.  $ZrO_2$  部分解离以产生氧离子，当施加电压时，氧离子可以通过材料传输。
2.  $ZrO_2$  表现得像氧气的固体电解液。 $ZrO_2$  表现得像氧气的固体电解质。如果  $ZrO_2$  元件的两侧存在两个不同的氧气压力，则元件两侧能够产生一个可以被测量电压（能斯特电位）（见1.2内斯特电位）。

## 2. 传感器功能

### 2.1 传感器结构

第一传感器XYA氧传感器由两个氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 圆盘组成，其中镀有薄的多孔铂层作为电极（见图1）。两个盘连接到铂环上，形成一个气密密封的室。在  $ZrO_2$  圆盘的外表面上有两个另外的铂环，为传感器提供电气触点。第一盘连接到可逆电流源，在第二盘处可以测量电压（能斯特电压）。

两种外部氧化铝 ( $Al_2O_3$ ) 元素可防止任何环境颗粒物进入传感器，并且还可以除去任何未燃烧的气体。这可以防止电池的污染，污染可能导致不稳定的测量读数。完整的组件由加热线圈包围，该加热线圈提供传感器（图1中未示出）的必要操作温度。此外，First Sensor XYA系列传感器安装在不锈钢盖中，以保护传感器免受肮脏环境和机械破坏。

有关影响传感器测量结果和使用寿命的其他气体和化学品的更多信息，请参见第4章交叉敏感度。

# Operating principle and construction of zirconium dioxide oxygen sensors of the XYA series

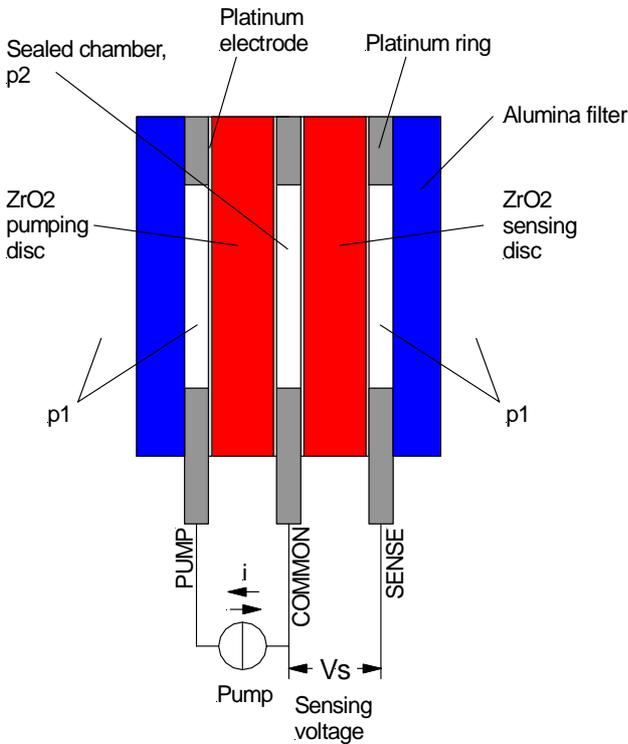


Fig. 1: 传感器结构

## 2.2 泵盘

第一个ZrO<sub>2</sub>盘（泵盘）用作电化学氧气泵，对密封室进行抽空或加压。根据连接的可逆恒流源的方向，氧离子通过盘从一个电极移动到另一个电极，从而改变氧气浓度，从而改变腔室内的压力（p<sub>2</sub>）（见图1）。

## 2.3 感测盘

第二ZrO<sub>2</sub>盘（感测盘）之间的氧气压力差产生与能量的氧离子浓度的比例成对数的能斯特电位（见1.2能斯特电位）。

检测该电压并与两个参考电压V<sub>1</sub>和V<sub>5</sub>进行比较（见图2）。每次达到这两个参考值时，恒定电流源反向，而能斯特电压接近其它参考值。因此，V<sub>1</sub>是最高的感测电压，V<sub>5</sub>是在室中实现的最低氧气压力的感测电压。

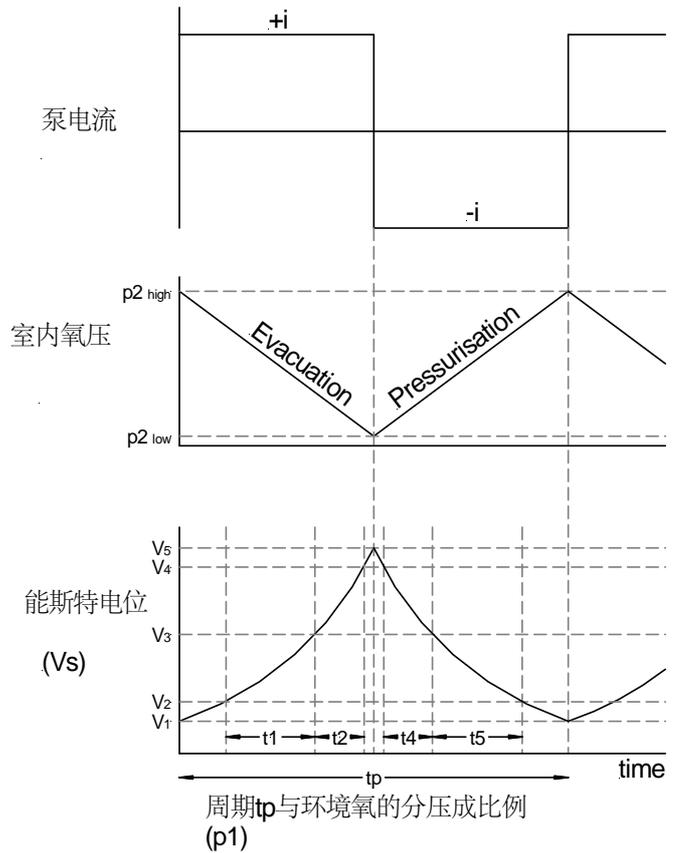


Fig 2: 能斯特电压对应室内氧压的函数

## Operating principle and construction of zirconium dioxide oxygen sensors of the XYA series

### 3. 测量

整个泵循环的持续时间，即一次抽空和再填充室所需的时间取决于环境氧的分压（见图3）。这个时间相当于能斯特电压（ $t_p$ ）的循环持续时间。环境氧气压力越高，氧泵在恒定泵浦电流下达到相同参考电压所需的时间越长。这是因为需要泵送更多数量的氧离子以在感测盘上产生相同的比例压差。因此，泵浦循环既能斯特电压的循环时间是环境氧分压的度量。

#### 补偿双电层

不是由恒流源提供的所有电荷都有助于腔室中的压力变化，有些被电流源反转时在铂/ $ZrO_2$ 界面形成的双电层吸收。这种影响在极端的压力和泵的反向电压附近特别明显。随着压力增加，改变腔室压力所需的电荷量也增加。为了减少这种影响，工作室压力应仅与环境压力相差1-10%。

为了克服泵反转点附近双层的影响，能斯特电压选择远离V1和V5。（参见图2中的V2，V3和V4）

#### 响应时间

由于泵循环时间随氧气压力的增加而增加，因此在较高的氧气压力V1和V5应相互靠近以确保快速响应。

#### 对于温度依赖性的补偿

可以看出，能斯特电压（等式（6））是温度依赖性的。然而，温度依赖性使得在某些操作条件下，在能斯特定律和适于氧气的气体定律的共同作用，温度依赖性可以大大降低。再次，这种温度依赖性发生在泵反向点周围，因此通过选择在V2，V3和V4上测量能斯特电压，我们可以使温度系数（TC）几乎等于零。

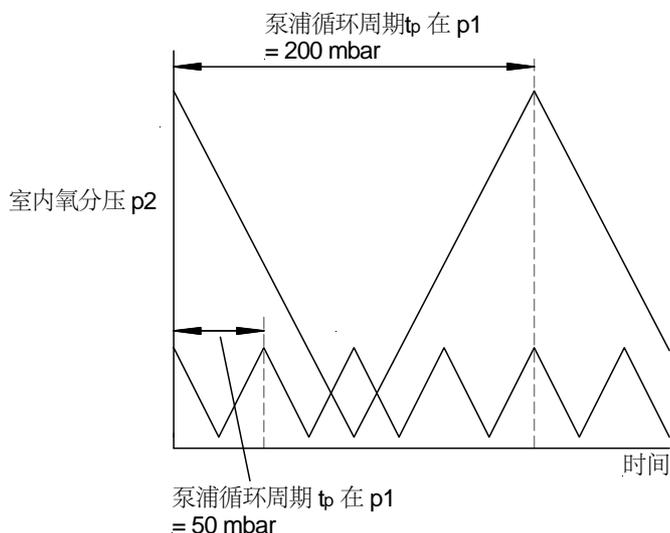


Fig. 3: 泵浦循环周期依赖于环境氧分压  $p_2$

#### 3.1 实际考虑

在理论上，可以为V1和V5选择两个值，实际上它们被选择为：

1. 消除由空间电荷形成的 $ZrO_2$ 正方形中的双电层的影响。
2. 为应用程序创建最佳响应时间。
3. 消除温度依赖性。

在此TC = 0模式下运行时，测量达到V2，V3和V4所需的时间。这些在图2中被突出显示为 $t_1$ ， $t_2$ ， $t_4$ 和 $t_5$ 。然后，修改的循环时间（ $t_d$ ）如下计算：

$$t_d = (t_1 - t_2) + (t_5 - t_4) \quad (7)$$

不仅 $t_d$ 给出与环境氧气压力成比例的线性输出，而与 $t_p$ 不同，它也可以通过原点。具有通过原点的线性响应的一个主要优点是传感器校准（增益）可以发生在斜坡上任何地方一点。通过测量 $t_p$ ，需要进行两点校准，不仅要设置增益，还需要去除零点偏移。

## Operating principle and construction of zirconium dioxide oxygen sensors of the XYA series

### 灵敏度

灵敏度定义为以毫秒为单位的周期时间 ( $t_d$ 或 $t_p$ ) 除以已知校准气氛的mbar的ppO<sub>2</sub>。

当计算 $t_d$  (一个校准点) 时, 灵敏度定义为:

$$\text{灵敏度} = \frac{t_d}{\text{ppO}_2} \quad (8)$$

当计算 $t_p$  (两个校准点) 时, 灵敏度定义为:

$$\text{灵敏度} = \frac{t_p - \text{offset}}{\text{ppO}_2} \quad (9)$$

当计算 $t_d$ 时, 标称传感器的灵敏度为典型值。1.05 ms / mbar。虽然由于许多因素可能会影响灵敏度 (室容积, ZrO<sub>2</sub>厚度等), 但是产品公差为±15%。这使得校准成为确保传感器状态良好, 到传感器高重复性的必要条件。

### 3.2 推荐值

当使用传感器测量大约1 ... 1000 mbar (0.1 ~ 100%的典型气压) 的ppO<sub>2</sub>时, 推荐使用以下值:

#### $t_d$ (TC=0 模式)

恒流源:  $i=40 \mu\text{A}$   
 泵反转电压:  $V_1=40 \text{ mV}, V_5=90 \text{ mV}$   
 感应电压:  $V_2=45 \text{ mV}, V_3=64 \text{ mV}, V_4=85 \text{ mV}$

#### $t_p$ (基期计算模式)

恒流源:  $i=40 \mu\text{A}$   
 泵反转电压:  $V_1=25 \text{ mV}, V_5=115 \text{ mV}$

当在较高的O<sub>2</sub>压力下使用传感器时, 可以根据要求推荐替代值。

由于在TC=0模式下操作好处很多 (计算 $t_d$ ), 这是推荐的操作模式。

计算 $t_p$ , 因为它比较简单, 只适用于不一定要高精度基础应用。

### 3.3 校准

First Sensors XYA二氧化锆氧传感器不直接测量环境氧的浓度 (体积含量), 而是替代测量氧分压。然而, 体积含量可以容易地从道尔顿定律计算 (见公式2), 如果气体混合物的总压力是已知的。

如果要确定相对含量 (体积百分比), 则氧传感器必须在具有已知氧浓度的实际测量环境中进行校准。通常, 这将涉及在正常空气中校准到20.7% (而不是20.95%) 以考虑平均湿度水平。为了保持准确性, 应定期进行校准, 以消除气压/施加压力波动引起的误差。由于气压变化相对较慢, 建议每天进行校准。定期校准还可以消除在前几百小时操作中典型的任何传感器漂移。

First Sensor 提供控制电路板 (ZBXYA, ZBXYAF), 适用的氧气测量范围为0 ... 25% Vol, 0 ... 100% Vol, 和自定义范围。有关详细信息, 请参阅ZBXYA和ZBXYAF规格书。

#### 典型的校准程序

1. 传感器放置在校准气体中, 通常为正常空气 (20.7% O<sub>2</sub>), 尽管可以是已知浓度的任何气体。
2. 氧传感器加热, 从冷状态直到达到正常的工作温度, 约100秒。
3. 泵循环开始。
4. 传感器在工作温度下保持5-10分钟, 直到完全稳定。
5. 计算输出 ( $t_d$ 或 $t_p$ )。通常在至少十个周期内平均以排除任何噪音, 平均越多越好。
6. 输出值被归一化为等于校准气体的已知%浓度。当计算 $t_d$ 时, 校准过程现在完成。
7. 当计算 $t_p$ 时, 如果需要更高的精度, 则建议以较低的%浓度完成第二次校准。这两点校准将消除任何零点偏移。如果精度不重要, 单点校准就足够了。

## Operating principle and construction of zirconium dioxide oxygen sensors of the XYA series

### 3.4 初始传感器漂移和主动老化

在前200小时内，传感器输出可漂移±3%。这是由于一些因素，包括：

1. 二氧化锆中的杂质迁移到改变催化性能的铂电极键的表面。
2. 加热线圈老化。
3. 盖的内部不锈钢表面由于热氧化而变得较少反射。

定期校准可以消除初始传感器漂移的影响，因为传感器输出不断地被重新参照已知的校准气体。然而，如果不能进行定期校准，并且输出在使用之前需要稳定，那么可能需要主动地老化传感器。

主动老化包括通常在已知气体准确部分氧气压力（ppO<sub>2</sub>）的受控气氛中正常操作传感器。如果这是正常空气，则必须记录所有天气数据，并按照前面1.1章例2中的描述计算ppO<sub>2</sub>。在ppO<sub>2</sub>已知传感器输出（td或tp）可以如等式8所述进行归一化。通过计算斜率传感器输出的任何变化都可以认为是漂移，而不是由于环境波动。所需的稳定性水平将取决于应用规范。然而，一般来说，当最近48小时的斜率变化小于读数的±0.2%时，输出可以被认为是稳定的。

一般，First Sensor 工厂进行传感器主动老化时，以12小时的间隔进行测量，并且环境温度也保持恒定，以抵消传感器输出可能显示的任何温度依赖性。

### 3.5 使用气压传感器标定XYA输出量程。

如果在正常空气中进行常规校准是不可能的，则可能需要与XYA传感器一起使用气压传感器来自动补偿输出。这是一个相对简单的过程，因为大气压力的变化使氧传感器的输出以相同的比例变化。因此，如果气压变化1%，传感器输出也将改变1%。

理想情况下，应在传感器燃烧200小时后执行初始系统校准。这将确保任何传感器漂移，不会影响未来的准确性。

使用气压传感器时的典型校准程序：

1. 传感器放置在校准气体中，通常是正常空气（20.7%O<sub>2</sub>），尽管可以是已知浓度的任何气体。
2. 氧传感器加热，从冷状态直到达到正常的工作温度，约100秒。
3. 泵循环开始。
4. 传感器在工作温度下保持5-10分钟，直到完全稳定。
5. 计算输出（td或tp）。通常在至少十个周期内平均以排除任何噪音，平均越多越好。
6. 输出值被归一化为等于校准气体的已知%浓度。
7. 存储校准时的气压。

随后的O<sub>2</sub>和大气压力读数然后输入到以下等式中：

$$O_{2\text{ comp}} = O_{2\text{ cur}} \cdot \left( \frac{p_{\text{cal}}}{p_{\text{cur}}} \right) \quad (10)$$

例如：

传感器输出校准为20.7%，大气压力测量为1000 mbar。第二天的压力已经改变了1%，达到990毫巴。没有补偿，O<sub>2</sub>产量也将下降1%至20.493%。

使用等式（10），补偿的O<sub>2</sub>值为：

$$O_{2\text{ comp}} = 20.493\% \cdot \left( \frac{1000\text{ mbar}}{990\text{ mbar}} \right) = 20.7\%$$

## Operating principle and construction of zirconium dioxide oxygen sensors of the XYA series

### 4. 交叉敏感度

XYA氧传感器如上所述测量氧分压，并显示与其他气体的一些交叉敏感性。下面描述将会对传感器的寿命或测量结果产生影响的气体或化学物质。

传感器主要用于锅炉燃烧控制应用。因此，在实验室气体，天然气燃烧锅炉废气和轻油废气中进行了寿命试验。

#### 4.1 可燃气体

少量的可燃气体将在传感器的热铂电极表面或氧化铝过滤器上燃烧。一般来说，燃烧将是化学计量的，只要有足够的氧可用。传感器将测量残余氧气压力，导致测量误差。传感器不推荐用于存在大量可燃气体并需要精确的O<sub>2</sub>测量的应用场合。

调查气体（化学计量燃烧）是：

- H<sub>2</sub> (氢气) 达到 2 %;
- CO (一氧化碳) 达到2 %;
- CH<sub>4</sub> (甲烷) 达到 2.5 %;
- NH<sub>3</sub> (氨气) 达到1500 ppm;

#### 4.2 重金属

诸如Zn (锌)，Cd (镉)，Pb (铅)，Bi (铋) 等金属的蒸气将对铂电极的催化性能产生影响。必须避免对这些金属蒸汽的暴露。

#### 4.3 卤素和硫化物

少量 (<100ppm) 的卤素和/或硫化物对氧传感器的性能没有影响。更多的这些气体将及时导致读数问题，特别是在冷凝环境中，传感器部件的腐蚀。

调查气体是：

- 卤素, F<sub>2</sub> (flourine), Cl<sub>2</sub> (chlorine)
- HCL (氯化氢), HF (氟化氢)
- SO<sub>2</sub> (二氧化硫)
- H<sub>2</sub>S (硫化氢)
- CFC's, HCFC's (Freons)
- CS<sub>2</sub> (二硫化碳)

### 5. 应用指南

#### 5.1 故障安全操作

在XYA氧传感器中使用的动态室的主要优点之一是其是安全的。生成的能斯特电压的持续循环和测量实际上是传感器的动态。如果它停止了，可以很快被微处理器检测到，微处理器可以产生相关的错误代码。

#### 5.2 传感器不对称

所产生的能斯特电压如图2所示，应该是对称的，这表示传感器工作状态正常。如果检测到非对称输出波形，可能是以下原因之一：

1. 加热器电压太低
2. 传感器已被污染，意味着室没有正确泵送
3. 围绕感测室的气密密封件具有泄漏。这意味着抽空室比对其重新加压要困难得多。
4. 池的电容阻抗过载

为了测量不对称性，我们可以在测量td或tp的同时简单地计算以下值。

$$\text{不对称性} = \frac{(t_1 + t_2)}{(t_5 + t_4)} \quad (11)$$

该计算的结果应理想地为1表示完美的传感器健康。在生产过程中，传感器不对称性具有±2.5%的容差 (0.975~1.025)。

#### 5.3 在潮湿的环境中操作

当在热，潮湿的环境中操作传感器时，重要的是传感器保持在比周围环境更高的温度，特别是如果测量气体中存在腐蚀性成分

在操作过程中，由于加热器产生的700°C，所以它没有的问题。但是意味着当传感器或应用程序断电时，传感器加热器必须是周围环境温度适当冷却后才能最后关闭。

理想情况下，传感器应在非常潮湿的环境中始终保持供电或处于较低的待机电压（典型值为2V）。

## Operating principle and construction of zirconium dioxide oxygen sensors of the XYA series

---

不遵守这些规则将导致在加热器和感测电池上形成冷凝物，因为它们将是由于其与外界的连接而第一个要冷却的部件。当传感器重新供电时，冷凝物将蒸发，留下腐蚀性盐，非常迅速地破坏加热器和电池。

### 5.4 防止水滴

在水滴可能下降的环境中，传感器应该受到保护，因为水直接落在非常热的传感器盖上可能会对电池和加热器造成严重的温度冲击。流行的方法包括传感器盖上的罩或将传感器安装在较大直径的气缸中。

传感器盖应至少向下倾斜，因为这会使任何下落的水分发生偏转，并防止传感器盖子充满水。

### 5.5 使用传感器与硅胶（橡胶，塑料）

像所有其他二氧化锆传感器一样，XYA氧传感器被测量气体中的硅氧烷的存在所损坏。RTV橡胶和密封剂的蒸气（有机硅氧烷化合物）是主要的弊端，但广泛应用于许多应用。这些材料通常由较便宜的硅氧烷制成，当加热时，硅胶蒸气会溢出到周围的大气中。当到达传感器时，化合物的有机部分将在热传感器部分燃烧，留下非常细的分离的SiO<sub>2</sub>（二氧化硅，也称为二氧化矽）。该SiO<sub>2</sub>完全阻挡电极的孔和有源部分。如果使用RTV橡胶，我们建议使用高品质，良好固化的材料。

### 5.6 还原性气氛

根据定义的传感器需要至少一些环境氧来操作。否则传感器由于施加恒定电流源，将尝试将氧气泵送到ZrO<sub>2</sub>内。这将立刻损坏ZrO<sub>2</sub>并降低传感器性能。因此，在非常低的氧气环境（小于1毫巴ppO<sub>2</sub>）中长时间使用传感器，特别是在还原气氛（消耗氧和氧消耗的空气很少）的情况下，需要避免。